УДК 535.37

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛЫ AsH_3 НА ОСНОВЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Ю.Б. Юхник, Е.С. Бехтерева*, Е.А. Синицын*, А.С. Булавенкова

Томский политехнический университет
*Томский государственный университет
E-mail: yukhnik@phys.tsu.ru

Рассматривается задача определения внутримолекулярной потенциальной функции молекулы типа симметричного волчка на примере молекулы арсина AsH_3. Для решения данной задачи разработан пакет программ на аналитическом языке MAPLE, позволяющий связывать между собой параметры потенциальной функции, заданной через симметричные, естественные (инвариантные относительно изотопозамещения) и/или нормальные колебательные координаты.

Известно, что внутренняя динамика молекулы в основном определяется внутримолекулярной потенциальной функцией [1]. Поэтому важным условием понимания протекающих в молекуле процессов является получение корректной информации о последней. В связи со сказанным становится понятен интерес к количественному определению параметров потенциальной функции молекулы.

Следует отметить, что такого рода проблемы решаются в спектроскопии на протяжении уже нескольких десятков лет. Существуют два основных подхода ее решения: это использование *ab initio* методов, однако точность таких расчетов всё ещё остаётся на 4–5 порядков хуже экспериментальных точностей в определении тех наблюдаемых величин, которые могут быть получены на основе информации о внутримолекулярной потенциальной функции. Другим подходом являются полуэмпирические методы, которые основаны на использовании экспериментальной информации о молекулярных спектрах высокого разрешения инфракрасного и микроволнового диапазонов. В отличие от *ab initio* методов, полуэмпирические методы позволяют получать информацию о параметрах потенциальной поверхности с существенно более высокой точностью.

Что касается молекулы арсина, и в частности её потенциальной функции, интерес к ней вызван несколькими причинами. С одной стороны, изучение спектров арсина важно для прикладных задач астрофизики, поскольку они были обнаружены в атмосферах планет-гигантов Сатурна и Юпитера [2]. С другой стороны, такие объекты интересны чисто с теоретической точки зрения, т. к. все они легкие пирамидальные молекулы. Как следствие, в их колебательно-вращательных спектрах наиболее ярко проявляются все возможные эффекты и особенности, которые могут присутствовать в спектрах других молекул такого типа. Дополнительный интерес к исследованию спектров этих молекул вызван тем, что они удовлетворяют так называемому приближению локальных мод [3].

Заметим, что потенциальная функция AsH_3 определялась лишь *ab initio* методами [4], либо отдельные параметры (связанные с валентными колебаниями) определялись на основе экспериментальной информации в модели локальных мод [5]. Поэтому определение параметров потенциальной функции арсина на основе экспериментальных данных является актуальной задачей на сегодняшний день.

В данной работе был проведен анализ центров колебательно-вращательных полос молекулы AsH_3 и на этой основе оценены квадратичные силовые параметры арсина, а также колебательные параметры ангармоничности и резонансные постоянные, позволяющие воспроизводить и предсказывать центры колебательно-вращательных полос с высокой точностью. Оценки были выполнены на основе как имеющейся в литературе экспериментальной информации [6–8], так и на основе наших данных, опубликованных в работе [9].

Хорошо известно [10], что все спектроскопические параметры молекулы являются функциями параметров равновесной конфигурации молекулы $r^e_{N\alpha}$ и констант форм колебаний $l_{N\alpha\lambda}$. Таким образом, становится понятным, что от точности их определения зависит точность всех дальнейших вычислений. Поэтому на первом этапе, зная с высокой точностью равновесную длину связи r^e и равновесный угол α^e, мы определили равновесные координаты ядер и константы форм колебаний молекулы AsH_3.

Первые определялись из условия совпадения начала молекулярной системы координат с центром масс ядер молекулы и условия совпадения осей молекулы с главными осями инерции

$$\sum_N m_N r^e_{N\alpha} = 0, \quad \sum_N m_N r^e_{N\alpha} r^e_{N\beta} = 0, \ \alpha \neq \beta, \qquad (1)$$

где N=1, 2, 3, 4 – число ядер в молекуле AsH_3, m_N – масса соответствующего ядра, $r^e_{N\alpha}$ – значение равновесных координат ядер. Отметим, что для упрощения решения данных уравнений следует воспользоваться свойствами симметрии молекулы. Решение системы уравнений (1) дает

$$r^e_{1x} = r^e \sqrt{\frac{2}{3}(1-\cos\alpha^e)}, \ r^e_{2x} = r^e_{3x} = -r^e \sqrt{\frac{(1-\cos\alpha^e)}{6}}, \ r^e{}_{4x} = 0;$$

$$r^e_{1y} = 0, \quad r^e_{2y} = -r^e_{3y} = -r^e \sqrt{\frac{(1-\cos\alpha^e)}{2}}, \quad r^e{}_{4y} = 0;$$

$$r_{1z}^e = r_{2z}^e = r_{3z}^e = -\frac{r^e}{1+\dfrac{3m_H}{M}}\sqrt{\frac{(1+2\cos\alpha^e)}{3}},$$

$$r_{4z}^e = \frac{r^e}{1+\dfrac{M}{3m_H}}\sqrt{\frac{(1+2\cos\alpha^e)}{3}},$$

где r^e=1,51101 Å – значение равновесной длины связи, α^e=92,0690° – равновесный угол между связями [9], m_H, M – массы ядер водорода и арсина, соответственно.

Зная равновесные координаты ядер, далее можно найти константы форм колебаний молекулы AsH_3. Заметим, что из анализа только симметричных свойств молекулы можно выразить все $3N(3N-6)=72$ параметров $l_{N\alpha\lambda}$ через 12 констант форм колебаний. Для симметричных колебаний (λ=1, 2)

$$l_{3x\lambda} = -l_{3x\lambda} = -\sqrt{3}\,l_{2x\lambda} = -\sqrt{3}\,l_{3x\lambda} = \frac{\sqrt{3}}{2}l_{1x\lambda} = \frac{l_\lambda^{(1)}}{2},$$

$$l_{4x\lambda} = l_{4y\lambda} = l_{1y\lambda} = 0, \quad l_{4z\lambda} = -3\sqrt{\frac{m}{M}}\,l_\lambda^{(2)},$$

$$l_{1z\lambda} = l_{2z\lambda} = l_{3z\lambda} = l_\lambda^{(2)};$$

для дважды вырожденных колебаний (λ=3, 4; s=1, 2)

$$l_{4x\lambda_2} = l_{1x\lambda_2} = 0, \quad l_{2x\lambda_2} = -l_{3x\lambda_2} = \sqrt{\frac{1}{3}}(l_{1x\lambda_1} - l_{2x\lambda_1}),$$

$$l_{3x\lambda_1} = l_{2x\lambda_1}, \quad l_{4x\lambda_1} = l_{4y\lambda_2} = -\sqrt{\frac{m}{M}}(l_{1x\lambda_1} - l_{2x\lambda_1}),$$

$$3l_{1y\lambda_2} = 4l_{2x\lambda_1} - l_{1x\lambda_1}, \quad \sqrt{3}\,l_{2y\lambda_1} = -\sqrt{3}\,l_{3y\lambda_1} l_{1x\lambda_1} - l_{2x\lambda_1},$$

$$l_{4y\lambda_1} = l_{1y\lambda_1} = 0, \quad 3l_{2y\lambda_2} = 3\,l_{3y\lambda_2} = 2l_{1x\lambda_1} - l_{2x\lambda_1},$$

$$l_{4z\lambda_1} = l_{4z\lambda_2} = l_{1z\lambda_2} = 0,$$

$$2l_{2z\lambda_1} = 2l_{3z\lambda_1} = 2l_{2z\lambda_2} = -2l_{3z\lambda_2} = -\sqrt{3}\,l_{1z\lambda_1}.$$

Для определения последних была использована система из 12 уравнений, получаемых из 6-ти условий ортогональности

$$\sum_{N\alpha} l_{N\alpha\lambda} l_{N\alpha\mu} = \delta_{\lambda\mu}, \qquad (2)$$

2-х первых и 2-х вторых условий Эккарта для дважды вырожденных колебаний

$$\sum_N m_N^{1/2} l_{N\alpha\lambda} = 0, \qquad (3)$$

$$\sum_N m_N^{1/2}(l_{N\alpha\lambda}\, r_{N\beta}^e - l_{N\beta\lambda}\, r_{N\alpha}^e) = 0. \qquad (4)$$

Левые части этих 10-ти уравнений представляют собой функции от констант форм колебаний, все коэффициенты которых определены в численном виде, а правые части равны 0 или 1. Два недостающих уравнения были взяты из перекрестных условий на вторые производные от потенциальной функции

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_\lambda \partial Q_\mu}\right)_{Q=0} = 0, \quad \lambda \neq \mu.$$

Левые части этих уравнений представляют собой линейные комбинации от констант форм колебаний, которые необходимо определить, и шести квадратичных силовых постоянных, последние были взяты из [4], а правые части равны нулю. Итак, система из 12 уравнений была получена с использованием программ, разработанных на языке аналитического программирования MAPLE. Для решения этой нелинейной системы в численном виде была создана программа на языке программирования FORTRAN, позволяющая решить данную систему уравнений методом численного дифференцирования. Полученные в результате константы форм колебаний приведены в табл. 1.

Таблица 1. *Ненулевые константы форм колебаний молекулы AsH_3*

$l_{N\alpha\lambda}$	Значение	$l_{N\alpha\lambda}$	Значение	$l_{N\alpha\lambda}$	Значение	$l_{N\alpha\lambda}$	Значение
l_{1x1}	0,49427	l_{1z2}	−0,48459	l_{2y31}	0,29956	l_{3z41}	0,16554
l_{1x2}	−0,29837	l_{2x31}	0,16067	l_{2y41}	−0,40033	l_{4x31}	−0,11608
l_{1z1}	−0,29252	l_{2x41}	0,48077	l_{3z31}	0,22123	l_{4x41}	−0,08686

Найденные на данном этапе константы форм колебаний позволяют восстановить гармонические частоты с хорошей точностью. Следовательно, все параметры, как r^e, α^e, m_N, F_{ij}, $l_{N\alpha\lambda}$ можно использовать в качестве нулевого приближения для дальнейших расчетов при определении потенциальной функции арсина. Результаты расчета и гармонические частоты из [4] приведены в табл. 2.

Таблица 2. *Гармонические частоты молекулы AsH_3*

ω_λ	Наши результаты, см$^{-1}$	Результат из [4], см$^{-1}$
ω_1	2189,98	2190
ω_2	924,01	924
ω_3	2201,94	2202
ω_4	1014,97	1015

Полученные результаты использовались далее для определения квадратичной части потенциальной функции молекулы путем решения обратной задачи. При этом была взята потенциальная функция в симметрично адаптированных координатах [11]:

$$V = V_0 + \frac{1}{2}\sum_{ij} F_{ij} S_i S_j + \frac{1}{6}\sum_{ijk} F_{ijk} S_i S_j S_k + \frac{1}{24}\sum_{ijkl} F_{ijkl}\, S_i\, S_j\, S_k\, S_l\,,$$

где F_{ij}, F_{ijk}, F_{ijkl} – силовые постоянные; S_i, S_j, S_k, S_l – симметричные координаты.

Для молекулы арсина симметричные координаты связаны с естественными, описывающими изменения длин валентных связей и углов между ними следующим образом:

$$S_1(A_1) = \frac{r_{41} + r_{42} + r_{43}}{\sqrt{3}}, \quad S_2(A_1) = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{\sqrt{3}},$$

$$S_{3a}(E)=\frac{2r_{41}-r_{42}-r_{43}}{\sqrt{6}},\quad S_{3b}(E)=\frac{r_{42}-r_{43}}{\sqrt{2}},$$

$$S_{4a}(E)=\frac{2\alpha_1-\alpha_2-\alpha_3}{\sqrt{6}},\quad S_{4b}(E)=\frac{\alpha_2-\alpha_3}{\sqrt{2}},$$

где α_i – изменение угла между r_j и r_k связью, r_{4i} – изменение i-ой связи (i, j, k=1, 2, 3).

Квадратичная часть потенциальной функции в симметрических координатах молекулы типа XY_3 симметрии C_{3v}, имеет вид:

$$V^{(2)}=\frac{1}{2}[F_{11}S_1^2+F_{22}S_2^2+2F_{12}S_1S_2+F_{33}(S_{3a}^2+S_{3b}^2)]+$$
$$+\frac{1}{2}[F_{44}(S_{4a}^2+S_{4b}^2)+2F_{34}(S_{3a}S_{4a}+S_{3b}S_{4b})].$$

Следует отметить, что использование симметрических координат в теоретических формулах оказывается не совсем удобным, поэтому важно уметь определять связи между параметрами потенциальной функции в симметрических и в нормальных координатах, поскольку использование нормальных координат более эффективно при теоретических расчетах. Процедура перехода от потенциальной функции в симметрических координатах к потенциальной функции в нормальных координатах приведена, например, в [12]. Необходимо отметить, что реализация этого перехода для конкретной молекулы, несмотря на кажущуюся простоту формул, представляет собой довольно сложную задачу, поскольку дальнейшие вычисления имеют очень громоздкую форму, и проделать их вручную практически невозможно. Поэтому нами были разработаны программы на языке аналитического программирования MAPLE для вычислений на компьютере необходимых аналитических формул.

В результате проведенных преобразований и расчетов мы получили квадратичную часть потенциальной функции молекулы в виде линейной комбинации шести квадратичных силовых постоянных F_{11}, F_{22}, F_{12}, F_{33}, F_{44}, F_{34}, и определили зависимость гармонических частот молекулы от F_{ij} параметров. Коэффициентами при F_{ij} являются весьма сложные функции от констант форм колебаний молекулы, масс атомов, равновесных координат ядер. Следует заметить, что все эти величины найдены (табл. 1). Иными словами, все коэффициенты при F_{ij} могут быть определены в численном виде:

$$\begin{aligned}
\omega_1&=(0{,}170\cdot10^7F_{11}+0{,}164\cdot10^4F_{22}+0{,}106\cdot10^6F_{12})^{1/2},\\
\omega_2&=(0{,}453\cdot10^4F_{11}+0{,}147\cdot10^7F_{22}-0{,}163\cdot10^6F_{12})^{1/2},\\
\omega_3&=(0{,}783\cdot10^2F_{44}-0{,}231\cdot10^5F_{34}+0{,}171\cdot10^7F_{33})^{1/2},\\
\omega_4&=(0{,}154\cdot10^7F_{44}+0{,}559\cdot10^5F_{34}+0{,}508\cdot10^3F_{33})^{1/2}.
\end{aligned}\qquad(5)$$

Из анализа уравнений (5), следует, что наибольший вклад в частоты ω_1 и ω_3, описывающие валентные колебания в молекуле AsH_3 (как можно было ожидать), дают силовые параметры F_{11} и F_{33}, а в частоты ω_2 и ω_4 – F_{22} и F_{44}, поскольку эти колебания являются деформационными.

На первом этапе определения потенциальной функции молекулы арсина мы использовали в качестве начального приближения параметры гармонической части F_{ij}, полученные в работе [4]. В качестве экспериментальных уровней, использовавшихся в итерационной процедуре для определения параметров потенциальной функции, ангармонических $x_{\lambda\mu}$ и $g_{ll'}$ параметров, мы использовали информацию о 26 центрах полос, исследованных в работах [6–8]. В том числе 4 фундаментальные полосы $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(A_1)$, $\nu_3(E)$ и $\nu_4(E)$, все первые обертоны $2\nu_1(A_1)$, $2\nu_2(A_1)$, $2\nu_3(A_1, E)$ и $2\nu_4(E)$ (6 полос), дважды возбужденные комбинационные полосы $\nu_2+\nu_4$ (E) и $\nu_1+\nu_3$ (E). В этом случае полученные с экспериментальной точностью (которая достигает 0,001...0,003 см$^{-1}$ для различных полос и различных спектральных диапазонах) численные значения центров полос позволяют нам корректно определить значения гармонических частот ω_λ, ангармонических постоянных $x_{\lambda\mu}$ и наиболее важные параметры резонансных взаимодействий. Обратная задача решалась с использованием колебательной матрицы гамильтониана, учитывающей колебательные резонансные взаимодействия различных типов:

$$H^{vibr}=\sum_{\upsilon,\tilde{\upsilon}}|\upsilon\rangle\langle\tilde{\upsilon}|h_{\upsilon\tilde{\upsilon}}.$$

Здесь суммирование ведётся по всем исследуемым колебательным состояниям υ, $\tilde{\upsilon}$. Диагональные элементы матрицы имеют вид:

$$h_{\upsilon\upsilon}=\sum_\lambda\omega_\lambda\left(\upsilon_\lambda+\frac{d_\lambda}{2}\right)+\sum_{\lambda,\mu\ge\lambda}x_{\lambda\mu}\left(\upsilon_\lambda+\frac{d_\lambda}{2}\right)\left(\upsilon_\mu+\frac{d_\lambda}{2}\right)+$$
$$+\sum_{\lambda,\mu\ge\lambda\nu\ge\mu}y_{\lambda\mu\nu}\left(\upsilon_\lambda+\frac{d_\lambda}{2}\right)\left(\upsilon_\mu+\frac{d_\lambda}{2}\right)\left(\upsilon_\nu+\frac{d_\lambda}{2}\right)+\sum_{\lambda\mu}g_{\lambda\mu}l_\lambda l_\mu,$$

где ω_λ – значение гармонической частоты; $x_{\lambda\mu}$ и $x_{\lambda\mu\nu}$ – ангармонические постоянные; $g_{ll'}$ – параметры, отвечающие за расщепление колебательных термов с одинаковыми значениями квантового числа υ_λ, υ_μ, υ_ν; l_λ – колебательные квантовые числа; d_λ=1 для невырожденных колебательных состояний и d_λ=2 для дважды вырожденных колебательных состояний; $l_\lambda=-\upsilon_\lambda, -\upsilon_\lambda+2,...,\upsilon_\lambda-2,\upsilon_\lambda$.

Что касается недиагональных матричных элементов, то их вид зависит от типа резонанса, который возникает между соответствующими колебательными уровнями. При решении нашей задачи важно учитывать два типа резонансных взаимодействий. Это резонанс Дарлинга-Деннисона, который возникает между валентными колебаниями, если $\Delta\upsilon=\pm2$ и $\Delta l=0$, в этом случае недиагональные матричные элементы имеют следующий вид:

$$h_{\upsilon\tilde{\upsilon}}=-\frac{k_{1133}}{4}[(\upsilon_1+1)(\upsilon_1+2)(\upsilon_3^2-l_3^2)]^{1/2},$$

если $|\upsilon\rangle=(\upsilon_1,...,\upsilon_3,...,l_3,...)$, и $|\tilde{\upsilon}\rangle=(\upsilon_1+2,...,\upsilon_3-2,...,l_3,...)$, т.е.

$$\Delta\upsilon_1=-2,\ \Delta\upsilon_3=+2,\ \Delta l_3=0\qquad(6)$$

и $$h_{\upsilon\tilde{\upsilon}}=-\frac{k_{1133}}{4}[\upsilon_1(\upsilon_1-1)((\upsilon_3+2)^2-l_3^2)]^{1/2},$$

если $|\upsilon\rangle=(\upsilon_1,...,\upsilon_3,...,l_3,...)$, и $|\tilde{\upsilon}\rangle=(\upsilon_1-2,...,\upsilon_3+2,...,l_3,...)$, т.е.

$$\Delta\upsilon_1 = +2,\ \Delta\upsilon_3 = -2,\ \Delta l_3 = 0. \qquad (7)$$

Здесь параметр квартичной части потенциальной функции k_{1333} определяет главный вклад резонансного взаимодействия типа Дарлинга-Деннисона.

В случае резонанса, который возникает между валентными колебаниями, если $\Delta\upsilon=\pm1$ и $\Delta l=\pm3$, матричные элементы имеют следующий вид:

$$h_{\upsilon\tilde{\upsilon}} = \pm\frac{3}{4}k_{1333}[\upsilon_1(\upsilon_3 \mp l_3)(\upsilon_3 \pm l_3 + 2)(\upsilon_3 \pm l_3 + 4)]^{1/2},$$

если $|\upsilon\rangle=(\upsilon_1-1,...,\upsilon_3+1,...,l_3\pm3,...)$, и $|\tilde{\upsilon}\rangle=(\upsilon_1,...,\upsilon_3,...,l_3,...)$, т.е.

$$\Delta\upsilon_1 = +1,\ \Delta\upsilon_3 = -1,\ \Delta l_3 = \pm3. \qquad (8)$$

и

$$h_{\upsilon\tilde{\upsilon}} = \mp\frac{3}{4}k_{1333}[(\upsilon_1+1)(\upsilon_3 \mp l_3)(\upsilon_3 \pm l_3 + 2)(\upsilon_3 \mp l_3 - 2)]^{1/2},$$

если $|\upsilon\rangle=(\upsilon_1+1,...,\upsilon_3-1,...,l_3\pm3,...)$, и $|\tilde{\upsilon}\rangle=(\upsilon_1,...,\upsilon_3,...,l_3,...)$, т.е.

$$\Delta\upsilon_1 = -1,\ \Delta\upsilon_3 = +1,\ \Delta l_3 = \pm3. \qquad (9)$$

Здесь параметр квартичной части потенциальной функции k_{1133} определяет главный вклад резонансного взаимодействия типа Ферми.

Таблица 3. *F_{ij} параметры, полученные из экспериментальных данных*

Параметр	Наш результат	Работа [4]
F_{11}, аДж·Å^{-2}	2,83771(279)	2,810
F_{12}, аДж·Å^{-1}	0,138*	0,138
F_{22}, аДж	0,58465(315)	0,588
F_{33}, аДж·Å^{-2}	2,88249(190)	2,839
F_{34}, аДж·Å^{-1}	−0,047*	−0,047
F_{44}, аДж	0,67200(257)	0,669
Число экспериментальных центров полос Число варьируемых параметров Среднеквадратичное отклонение, *rms*		26 14 0,58 см$^{-1}$

**значение параметра фиксировано значению, взятого из [4]*

Таблица 4. *Колебательные спектроскопические параметры молекулы AsH_3, см$^{-1}$*

Параметр	Наш результат	Результат из [4]	Параметр	Наш результат	Результат из [4]
ω_1	2199,29572*	2190	x_{24}	−1,862(987)	0,03
ω_2	921,83883*	924	x_{33}	−20,033(182)	−16,38
ω_3	2218,45970*	2202	x_{34}	−9,46**	−9,46
ω_4	1017,04996*	1015	x_{44}	−2,106(612)	−2,42
x_{11}	−13,205(235)	−10,88	g_{33}	6,290(155)	5,39
x_{12}	−2,06**	−2,06	g_{34}	−0,36**	−0,36
x_{13}	−51,830(330)	−43,28	g_{44}	1,629(204)	2,12
x_{14}	−5,49**	−5,49	–	–	
x_{22}	−3,677(645)	−3,90	k_{1133}	49,689(399)	
x_{23}	−4,84**	−4,84	k_{1333}	−11,9867(481)	

**значения не варьировались, рассчитаны с F_{ij} параметрами из колонки 2 табл. 3,*
***значение параметра фиксировано значению, взятого из [4]*

Таблица 5. *Значения центров полос молекулы AsH_3, см$^{-1}$*

Полоса	Из [4]	Наш результат	Эксперимент	Ссылка
ν_2, A_1	910,797	906,752	906,752	[8]
$2\nu_2$, A_1	1813,79489	1806,14959	1806,14959	[8]
$2\nu_4$, A_1	1985,7889	1990,9811	1990,9811	[7]
ν_1, A_1	2117,824	2115,260	2115,164	[8]
$2\nu_3$, A_1	4205,478	4167,699	4166,772	[8]
$2\nu_1$, A_1	4213,888	4238,046	4237,701	[6]
$\nu_1+2\nu_3$, A_1	6177,717	6136,575	6136,316	[6]
$3\nu_1$, A_1	6288,19	6276,00	6275,83	[6]
$3\nu_3$, A_1	6307,59	6365,73	6365,96	[6]
$4\nu_3$, A_1	8027,057	8027,541	8028,977	[6]
$4\nu_1$, A_1	8246,246	8249,19	8249,52	[6]
ν_4, E	997,434	999,225	999,225	[7]
$\nu_2+\nu_4$, E	1908,26191	1904,11458	1904,11458	[8]
$2\nu_4$, E	1994,2690	1997,4957	1997,4957	[7]
ν_3, E	2124,509	2126,970	2126,423	[8]
$\nu_1+\nu_3$, E	4199,053	4168,188	4167,935	[8]
$2\nu_3$, E	4227,04	4248,64	4247,53	[6]
$\nu_1+2\nu_3$, E	6154,94	6136,57	6136,33	[6]
$2\nu_1+\nu_3$, E	6258,30	6282,70	6282,36	[6]
$3\nu_3$, E	6264,47	6294,67	6294,71	[6]
$\nu_1+3\nu_3$, E	8047,712	8027,547	8028,969	[6]
$2\nu_1+2\nu_3$, E	8252,45	8258,13	8258,38	[6]
$5\nu_1$, A_1	9868,4	9841,0	9841,4	[6]
$6\nu_1$, A_1	11272,0	11577,1	11576,3	[6]
$4\nu_1+\nu_3$, E	9851,4	9841,0	9841,4	[6]
$5\nu_1+\nu_3$, E	11341,5	11577,1	11576,3	[6]

Квантовые числа υ_i и l_i, не упомянутые в формулах (6–9), имеют одно и то же значение в волновых функциях $|\upsilon\rangle$ и $|\tilde{\upsilon}\rangle$.

В результате мы получили ряд из 15 параметров, которые представлены в колонке 2 табл. 3 и колонках 2 и 5 табл. 4 с 1σ-доверительным интервалом. Полученные параметры воспроизводят экспериментальные значения центров полос, используемых в фитинге с d_{rms}=0,58 см$^{-1}$. В колонках 3 и 6 табл. 4 приведены для сравнения соответствующие параметры, рассчитанные ранее с помощью *ab initio* методов [4]. Для того, чтобы проиллюстрировать корректность полученных результатов, в колонке 3 табл. 5 даны значения центров полос, рассчитанных с нашими параметрами, взятыми из колонок 2 и 5 табл. 4. Анализ этих данных показывает хорошее совпадение между экспериментальными и рассчитанными значениями центров полос. В колонке 2 табл. 5 представлены для сравнения значения тех же центров полос, рассчитанных с использованием параметров, взятых из [4].

Следует заметить, что фитинг параметров потенциальной функции гармонической части осуществлялся непосредственно к экспериментальным значениям центров полос. Таким образом, в ходе решения задачи мы нашли, что четыре параметра F_{11}, F_{22}, F_{33} и F_{44} определяются однозначно, в то время как параметры F_{12} и F_{34} имеют доверительные интервалы больше значений самих параметров. На данном этапе решения задачи параметры F_{12} и F_{34} были фиксированы значениям из работы [4]. Определение параметров $x_{\lambda\mu}$ и $g_{ll'}$ обуславливает-

ся наличием экспериментальной информации. В нашем случае, имеющиеся данные о 26 колебательных центрах полос позволили нам определить 6 из 10 параметров $x_{\lambda\mu}$ и 2 из 3 параметров $g_{ll'}$ (табл. 4). Аналогично, поскольку часть параметров $x_{\lambda\mu}$ не удалось определить в силу дефицита экспериментальных данных, то их значения были фиксированы значениям параметров из работы [4], полученных из *ab initio* расчетов. Учет резонансных взаимодействий позволил также определить два параметра квартичной части k_{1133} и k_{1333}.

В заключение отметим, что, несмотря на простоту используемой модели, полученные результаты могут использоваться в дальнейшем как хорошая основа для коррекции параметров потенциальной функции молекулы арсина, полученных с помощью *ab initio* расчетов. Кроме того, полученная информация полезна для дальнейшего спектроскопического анализа слабых высоковозбужденных колебательных состояний молекул AsH_3 и AsD_3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Томского политехнического университета (индивидуальный грант молодым ученым на проведение научных исследований).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. – М.: Мир, 1981. – 451 с.
2. Noll K.S., Geballe T.R., Knacke R.F. Arsine in Saturn and Jupiter // Astrophys. J. – 1989. – V. 338. – P. 71–74.
3. Cheng J.-X., Wang X.-G., Lin H., Zhu Q.-S. The high resolution spectrum of AsH_3 (400) local mode state: Symmetry reduction and rotational re-quantization // Spectrochem. Acta A. – 1998. – V. 54. – № 12. – P. 1947–1960.
4. Breidung J., Thiel W. The anharmonic force fields of arsine, stibine, and bismutine // J. Mol. Spectrosc. – 1995. – V. 169. – № 1. – P. 166–180.
5. Lukka T., Kauppi E., Halonen L. Fermi resonances and local modes in pyramidal XH_3 molecules: An application to arsine (AsH_3) overtone spectra // J. Chem. Phys. – 1995. – V. 102. – № 13. – P. 5200–5206.
6. Hai Lin, Ulenikov O., Yurchenko S., Xiao-gang Wang, Qing-shi Zhu. High-resolution spectroscopic study of the (310) local mode combination band system of AsH_3 // J. Mol. Spectrosc. – 1998. – V. 187. – № 1. – P. 89–96.
7. Ulenikov O., Malikova A., Winnewisser B., Winnewisser M. High-resolution Fourier transform spectra of AsH_3: transitions to the interacting sublevels of the v_4=2 state // J. Mol. Spectrosc. – 1995. – V. 172. – № 2. – P. 330–343.
8. Ulenikov O.N., Cheglokov A., Shevchenko G. High-resolution Fourier transform spectra of AsH_3: the vibrational bands $2v_2(A_1)$, $v_2+v_4(E)$, $v_1(A_1)$ and $v_3(E)$ // J. Mol. Spectrosc. – 1993. – V. 157. – № 1. – P. 141–160.
9. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Yukhnik Yu.B., Burger H. High resolution infrared study of the v_1 and v_3 bands, and the equilibrium structure of AsD_3 // J. Mol. Structure. – 2006. – V. 780–781. – № 1. – P. 115–123.
10. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н. Частичная диагонализация при решении электронно-ядерной задачи в молекулах // Известия вузов. Физика. – 1975. – № 3. – С. 11–16.
11. Dong Wang, Qiang Shi, Qiang-Shi Zhu. An ab initio quartic force field of PH_3 // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 112. – № 21. – P. 9624–9631.
12. Онопенко Г.А., Улеников О.Н. Об определении параметра неоднозначности в спектроскопических постоянных многоатомных молекул // Современные проблемы оптики и спектроскопии / Под ред. Ю.С. Макушкина, А.М. Янчариной, Г.В. Майера. – Томск, 2001. – С. 273–278.